#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11047597 A

(43) Date of publication of application: 23 . 02 . 99

(51) Int. CI

B01J 23/58

B01J 35/10

C07B 61/00

C07C 2/54

C07C 29/149

C07C 31/20

C07C 67/32

C07C 69/675

(21) Application number: 09203412

(22) Date of filing: 29 . 07 . 97

(71) Applicant:

**UBE IND LTD** 

(72) Inventor:

**IKEDA OSAMU** ODAN KYOJI

#### (54) CATALYST FOR HYDROGENATION REACTION AND HYDROGENATION METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain highly active catalyst for hydrogenation reaction capable controlling deterioration of catalyst by accumulation and carbonization of side reaction and organic matter by a method wherein a noble metal is supported in a metallic state with porous lithium aluminate having a spinel structure wherein an average pore diameter and a pore volume have respectively specific values.

SOLUTION: The catalyst useful for hydrogenation

reaction of unsaturated hydrocarbon or the like is provided wherein a noble metal is supported in a metallic state with porous lithium aluminate having a spinel structure in which an average pore diameter is 40. to 1000&angst,, and a pore volume is 0.2 to 1.5 ml/g. The noble metal is exemplified by platinum, palladium, ruthenium, etc. Further, as the porous aluminate, porous lithium aluminate wherein lithium. aluminum, and divalent metal are contained as the metallic constituent, an atomic ratio of Li to Al is 0.2:5.0 to 1.5:5.0, and an atomic ratio of the divalent metal to Al has a value less than 2.0:5.0, is suitably used.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-47597

(43)公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号		FΙ					
B01J	23/58			B 0 1	J 2	3/58		Z	
	35/10	301			3	5/10		3 0 1 Z	
C 0 7 B	61/00	300		C 0 7	B 6	1/00		300	
C07C	2/54			C 0 7	C :	2/54			
29/149		29/149							
			審査請求	未請求	請求項	[の数11	OL	(全 6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号 特願平9-203412 (22)出願日 平成9年(1997)7月		特願平9-203412 平成9年(1997)7月29日		(71) 出	明者	池田 山口県 内	産株式 宇部市 攻 宇部市	西本町1丁目	312番32号 山口大学工学部
		-		(72)発	'明石		宇部市	大字小串197 字部研究所内	

# PTO 2001-2257

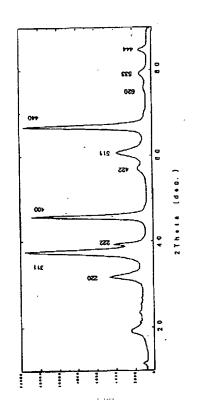
S.T.I.C. Translations Branch

# (54) 【発明の名称】 水素化反応用触媒、及び水素化法

# (57)【要約】

【課題】 本発明は、エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として、特に、副反応を抑えることができ、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化も抑えることができる、高活性の水素化反応用触媒を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、平均細孔径が40~1000Åであって、細孔容積が0.2~1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒によって達成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均細孔径が40~1000Åであって、細孔容積が0.2~1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒。

【請求項2】 多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウム、アルミニウム、二価金属を含み、A1に対するLiの原子比(Li:Al)が0.2:5.0~1.5:5.0であって、A1に対する二価金属の原子比(二価金属:Al)が2.0:5.0より小さい 10値である請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項3】 二価金属が、マグネシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、又は銅である請求項2記載の水素化反応用触媒。

【請求項4】 多孔質リチウムアルミネートが、式: L i, Me, Als O(15+x+2y)/2 (但し、xは0.2~1.5の範囲内の数、yは2.0より小さい数、x+2 yは0.5~4.0の範囲内の数)で表される請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項5】 多孔質リチウムアルミネートが、金属成 20 分としてリチウムとアルミニウムを含み、A 1 に対する Liの原子比(Li:A1)が0. 2:5.0~1.5:5.0である請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項6】 多孔質リチウムアルミネートが、式:L  $i_x$  Als  $O_{(15+x)/2}$  (但し、x は0.5~1.5の範囲内の数)で表される請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項7】 多孔質リチウムアルミネートの比表面積が30~300m²/gである請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項8】 多孔質リチウムアルミネートのスピネル 構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合が25%以下 である請求項1記載の水素化反応用触媒。

【請求項9】 請求項1記載の水素化反応用触媒の存在下、カルボン酸エステルを水素化することを特徴とする水素化法。

【請求項10】 請求項1記載の水素化反応用触媒の存在下、不飽和炭化水素を水素化することを特徴とする水素化法。

【請求項11】 (1) 多孔質リチウムアルミネート前 40 駆体を250~350℃で熱処理し、次いで400~6 00℃で焼成し、更に700~1000℃で焼成して、 多孔質リチウムアルミネートを生成させ、(2) その多 孔質リチウムアルミネートに貴金属の化合物を担持し、

(3) 担持された貴金属の化合物を還元することを特徴とする請求項1記載の水素化反応用触媒の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エステルや不飽和 の原子比(二価金属: A1)が2.0:5.0より が 炭化水素などの水素化反応に有用な新規な水素化反応用 50 い値である(特に Li: A1が0.2:5.0~1.

触媒に関する。

[0002]

【従来の技術】エステルや不飽和炭化水素などの水素化 反応においては、触媒として、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などの貴金属が、活性炭、アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、炭化ケイ素などの担体に担持された触媒が多く使用されている。このうち、活性炭に貴金属が担持された触媒では、貴金属の安定性や、酸素又は空気による再生操作に問題の残ることが多い。また、シリカ又はゼオライトに貴金属が担持された触媒では、有機物の蓄積ならびにその炭化が起こりやすく、触媒が劣化して長時間の使用に問題がある。

2

【0003】アルミナに貴金属が担持された触媒では、前記のような問題は起こらないものの、貴金属の高分散化が充分ではなく、触媒活性も高いものではない。更に、反応によっては、望ましくない副反応が起こるという問題が生じる。また、チタニア、ジルコニア、又は炭化ケイ素に貴金属が担持された触媒では、貴金属を多量に担持することや高分散させることが困難で、触媒活性も充分に高くはない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として、前記のような問題のない触媒が望まれている。本発明は、特に、副反応を抑えることができ、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化も抑えることができる、高活性の水素化反応用触媒を提供することを課題とする。

[0005]

30

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、平均細 孔径が $40\sim1000$  Åであって、細孔容積が $0.2\sim1.5$  ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リ チウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒によって達成される。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明の水素化反応用触媒は、平均細孔径が40~1000Åであって、細孔容積が0.2~1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなるものである。この貴金属としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などが挙げられ、本発明では、これら貴金属は金属状態で多孔質リチウムアルミネートに担持されている。

【0007】本発明の多孔質リチウムアルミネートとしては、多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウム、アルミニウム、二価金属を含むものであって、A1に対するLiの原子比(Li:A1)が0.2:5.0~1.5:5.0で、A1に対する二価金属の原子比(二価金属:A1)が2.0:5.0より小さ

20

30

3:5.0で、二価金属:Alが0.1:5.0~2. 0:5.0である)前記の多孔質リチウムアルミネート が好適に挙げられる。

【0008】そして、この多孔質リチウムアルミネート は、特に、式: Lix Me, AlsO(15+x+21)/2 (但 し、xは0.2~1.5の範囲内の数、yは2.0より 小さい数、x+2yは0.5~4.0の範囲内の数)で 表される前記の多孔質リチウムアルミネートであること が好ましい。前記の二価金属としては、マグネシウム、 亜鉛、コバルト、ニッケル、銅が好ましいが、中でもマ 10 グネシウム、亜鉛が好ましく、更には亜鉛が好ましい。 金属成分としてリチウム、アルミニウム及び二価金属を 含む多孔質二価金属リチウムアルミネートとしては、例 えば、リチウム亜鉛アルミネート、リチウムマグネシウ ムアルミネートが挙げられる。

【0009】また、本発明の多孔質リチウムアルミネー トとしては、多孔質リチウムアルミネートが、金属成分 としてリチウムとアルミニウムを含むものであって、A 1に対するLiの原子比(Li:A1)が0.2:5.  $0 \sim 1.5:5.0$ 、特に $0.5:5.0 \sim 1.5:$ 5. 0である前記の多孔質リチウムアルミネートが好適 に挙げられる。そして、この多孔質リチウムアルミネー トは、特に、式: LirAls O(15+x)/2 (但し、xは 0.5~1.5の範囲内の数)で表される前記の多孔質 リチウムアルミネートであることが好ましい。

【0010】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、 X線回折によれば、Li, Me, Als Os 又はLiA 1: O: で表される化合物の結晶構造に由来する回折線 のみが現れるか、あるいはLix Mex Als Os 又は LiAls OE で表される化合物の結晶構造に由来する 回折線とLiAlO2 にで表される化合物の結晶構造に 由来する回折線とが現れる化合物である。なお、本発明 で使用される多孔質リチウムアルミネートのスピネル構 造は、欠陥スピネル構造であってもよい。

【0011】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、 その表面部分のみがスピネル構造を持つものであっても よく、例えば、表面部分がスピネル構造を持ち、内部が 非晶質あるいは他の結晶構造のものであってもよい。ま た、本発明で使用される多孔質リチウムアルミネート は、その内部の化学組成が表面部分と同一である必要は なく、例えば、内部がアルミナなど他の物質から構成さ れているものであってもよい。

【0012】なお、本発明の多孔質リチウムアルミネー トは、その表面に強い酸点(アンモニアの吸着によって 発生する吸着熱が90k J/モル以上である部位)を持 たないか、あるいは強い酸点を持つ場合でもその値が 0. 1ミリモル/g以下であることが好ましい。アンモ ニアの吸着により発生する吸着熱は、「表面、第20 巻, 第12号, 697頁」以降に記載の方法により測定 できる。

【0013】また、本発明の多孔質リチウムアルミネー トは、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠 陥割合が25%以下であることが好ましい。このスピネ ル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は、「」. Ceramic Soc. Jpn., 104, 774 (1996)」以降に記載のプコファイルフィッティン グ法により測定されるものである。

【0014】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、 通常、粉末、粒子状、又はペレットなどの成形体として・ 用いられる。それらのサイズは特に限定されないが、粉 末では粒径20~100µmのもの、粒子状では4~2 00メッシュのもの、成形体では直径0.5~10mm のものが好ましい。また、本発明の多孔質リチウムアル ミネートは、比表面積(BET比表面積)が30~30 0 m<sup>2</sup> /g、特に50~200 m<sup>2</sup> /g、更には50~ 150 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。

【0015】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、 比表面積(BET比表面積)が30m<sup>2</sup>/g以上、好ま しくは30~300m²/gのアルミナ粒子とリチウム 塩(硝酸リチウム、水酸化リチウム等)から製造するこ とができ、また、アルミナゾルと前記リチウム塩から製 造することもできる。このとき、多孔質リチウムアルミ ネート前駆体(アルミナ粒子にリチウム塩を吸着又は付 着させたもの、あるいはアルミナゾルとリチウム塩の混 合物)を500℃以上、好ましくは700~1000℃ で1~20時間焼成することによって、多孔質リチウム アルミネートが形成されるが、これら前駆体はまず30 0℃付近 (250~350℃) で0. 5~5時間熱処理 し、次いで500℃付近(400~600℃)で0.5 ~5時間焼成し、更に700~1000℃で1~20時 間焼成することが好ましい。なお、この製造において は、必要に応じて、原料に前記二価金属の水溶性塩を加 えることができる。

【0016】本発明の水素化反応用触媒は、前記のよう な多孔質リチウムアルミネートに、白金、パラジウム、 ルテニウム、ロジウム、銀等の貴金属が金属状態で担持 されているものである。この触媒において、貴金属の担 持量は、貴金属原子として、多孔質リチウムアルミネー トに対して0.1~10重量%、特に0.5~7重量% であることが好ましい。なお、これら貴金属の中では、 白金、パラジウム、ルテニウムが好ましい。

【0017】貴金属が多孔質リチウムアルミネートに金 属状態で担持された触媒は、含浸法、蒸発乾固法等の通 常の担持法により、前記貴金属の化合物が多孔質リチウ ムアルミネートに担持された触媒を得た後、これを水 素、一酸化炭素、ギ酸ナトリウム、ヒドラジン、シュウ 酸、ホルマリン等の還元剤により20~300℃で還元 することによって得ることができる。なお、貴金属が多 孔質リチウムアルミネートに金属状態で担持された触媒 50 の細孔特性及び比表面積は、担体として用いる多孔質リ

チウムアルミネートの細孔特性及び比表面積と実質的に 同一である。

【0018】このとき、貴金属の化合物としては、例え ば、前記貴金属のハコゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ 化物、フッ化物)、無機酸塩(硝酸塩、硫酸塩、リン酸 塩等)、有機酸塩(酢酸塩、安息香酸塩、アセチルアセ トナート等)が使用される。それらの具体例としては、 塩化白金、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パ ラジウム、フッ化パラジウム、テトラクロロパラジウム 酸リチウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テ トラクロロパラジウム酸カリウム、塩化ルテニウム、ヨ ウ化ルテニウム、塩化ロジウム、臭化ロジウム、ヨウ化 ロジウム等のハロゲン化物や、硝酸パラジウム、硫酸パ ラジウム、リン酸パラジウム、硝酸ロジウム、硫酸ロジ ウム、硝酸銀等の無機酸塩や、酢酸パラジウム、安息香 酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、酢酸 ロジウム等の有機酸塩が挙げられる。

【0019】本発明の水素化反応用触媒は、カルボン酸 エステル(例えば、モノカルボン酸エステル、ジカルボ ン酸ジエステル等)を水素化してオキシカルボン酸エス テル及び/又はアルコールを得る水素化法や、不飽和炭 化水素(例えば、ヘテロ環式不飽和炭化水素、アセチレ ン系炭化水素等)を水素化して飽和炭化水素を得る水素 化法などにおいて、副反応を引き起こすことがなく、有 機物の蓄積や炭化による触媒の劣化を引き起こさない、 高活性の触媒として有用である。例えば、シュウ酸ジエ ステル等のカルボン酸エステル(特に、ジカルボン酸ジ エステル)の水素化反応においては、グリコール酸エス テル等のオキシカルボン酸エステル及び/又はエチレン グリコール等のアルコールを高転化率及び高選択率で得 30 ることができる。また、キノリン、イソキノリン等の不 飽和炭化水素(特に、ヘテロ環式不飽和炭化水素)の水 素化反応においては、パーヒドロキノリン、パーヒドロ イソキノリン等の飽和炭化水素を高転化率及び高選択率 で得ることができる。

【0020】カルボン酸エステルの水素化は、例えば、 本発明の水素化反応用触媒を充填した反応器に、カルボ ン酸エステルを供給して気相で行うことができる。この とき、反応温度は80~300℃、特に130~250 ℃であることが好ましい。反応圧力は、通常は常圧又は 加圧が適当である。また、接触時間は、0.1~20 秒、特に0.5~10秒程度であることが好ましい。ま た、本発明の反応は気相に限られるものではなく、例え ば、液相懸濁系やトリクル方式でも行うことができる。 液相懸濁系の場合、水素化反応触媒をカルボン酸エステ ルに対して0.1~10重量%使用し、反応温度80~ 300℃、好ましくは100~250℃、水素圧1~2 00kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは10~150kg/c m<sup>2</sup> Gで水素化が行われる。なお、生成したオキシカル

離される。

【0021】不飽和炭化水素の水素化は、例えば、本発 明の水素化反応用触媒を充填した反応器に、不飽和炭化 水素を供給して気相で行うことができる。このとき、反 応温度は100~300℃、特に130~250℃であ ることが好ましい。反応圧力は、通常は常圧又は加圧が 適当である。また、接触時間は、0.1~20秒、特に 0. 5~10秒程度であることが好ましい。また、本発 明の反応は気相に限られるものではなく、例えば、液相 懸濁系やトリクル方式でも行うことができる。液相懸濁 系の場合、水素化反応触媒を不飽和炭化水素に対して 0. 1~10重量%使用し、反応温度80~300℃、 好ましくは100~250℃、水素圧1~200kg/ cm<sup>2</sup> G、好ましくは10~150kg/cm<sup>2</sup> Gで水 素化が行われる。なお、生成した飽和炭化水素は蒸留等 により分離される。

### [0022]

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具 体的に説明する。なお、原料の転化率及び生成物の選択 率(消費された原料に対する生成物の割合)はモル基準 で求めた。

#### 【0023】実施例1

[多孔質リチウムアルミネートの調製] 純水300m1 に硝酸リチウム (LiNO3) 4.87gと硝酸亜鉛 [Zn(NO3)2・2H2O]7.0gを溶解して、 水浴上で80℃に加熱した後、同温度で攪拌しながら、 この溶液にアルミナゾル150g(Al2O3として2 0重量%)を徐々に加えて1時間攪拌した。次いで、得 られた泥状物をロータリーエバポレーターに入れて水分 を蒸発させた後、押し出し成型して粒状物を得た。この 粒状物を、空気中にて、110℃で乾燥し、更に300 ℃で2時間熱処理し、最後に500℃で3時間、800 ℃で5時間焼成した。得られた焼成物(多孔質リチウム アルミネート)は、XRD分析(図1)及びICP分析 より、Li:Zn:Al=0. 6:0. 2:5のリチウ ム亜鉛アルミネート (Lio.6 Zno.2 Als O8) で あった。また、その比表面積(BET比表面積)は81 m<sup>2</sup> / gであり、水銀圧入法により平均細孔径は114 Aで、細孔容積は0.31ml/gであった。なお、X RD分析に基づくプロファイルフィッティングにより、 そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合 は7%であった。

【0024】〔水素化反応用触媒の調製〕塩化ルテニウ ム (RuCl3・3H2O) 1. 2933gを塩酸3m 1と蒸留水17.8m1の溶液に溶解し、この溶液に前 記の多孔質リチウムアルミネート(リチウム亜鉛アルミ ネート) 9gを加えた。蒸発乾固法により該リチウムア ルミネートに塩化ルテニウムを担持させた後、得られた 固形物を 7. 7 重量%ギ酸ナトリウム水溶液 5 0 m l 中 ボン酸エステル及び/又はアルコールは蒸留等により分 50 で60℃にて6時間還元した。次いで、還元物を濾過し 7

て水洗し、窒素雰囲気中、130℃で乾燥して、ルテニウム金属が多孔質リチウムアルミネートに担持された水素化反応用触媒(A)を得た。この触媒のルテニウム担持量は多孔質リチウムアルミネートに対して5重量%であった。

【0025】 〔シュウ酸ジメチルの水素化〕 130 m l 容のオートクレーブに、シュウ酸ジメチル7.7g、メタノール80 m l、及び実施例1で得られた水素化反応用触媒(A)2gを入れ、水素圧60kg/cm²Gの定圧で130℃にて5時間水素化反応を行った。反応液 10をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、シュウ酸ジメチル転化率が95.4%で、グリコール酸メチル選択率が86.5%であった。

#### 【0026】比較例1

〔水素化反応用触媒の調製〕実施例1において、多孔質 リチウムアルミネートに代わりに市販のγーアルミナ (RN:水沢化学製)を800℃で5時間焼成したもの を用いたほかは、実施例1と同様の操作を行って、ルテ ニウム金属がアルミナに担持された水素化反応用触媒

(B) を得た。この触媒のルテニウム担持量はアルミナ 20 に対して5 重量%であった。なお、このアルミナの焼成物は、比表面積が $170 \,\mathrm{m}^2$  / g であり、平均細孔径が $123 \,\mathrm{Å}$ で、細孔容積は $0.4 \,\mathrm{m}$  1 / g であった。また、XRD分析に基づくプロファイルフィッティングにより、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は35%であった。

【0027】 [シュウ酸ジメチルの水素化] 実施例1において、水素化反応用触媒(A)の代わりに上記の水素化反応用触媒(B)2gを用いたほかは、実施例1と同様に水素化反応を行った。その結果、シュウ酸ジメチル転化率が89.1%で、グリコール酸メチル選択率が79.2%であった。実施例1及び比較例1の結果を表1に示す。

## [0028]

#### 【表1】

実施例 及び 比較例	水素化 反応用 触媒	シュウ酸 ジメチル 転化率 %	グリコール酸 メチル 選択率 %
実施例1	A	9 5. 4	8 6. 5
比較例1	В	8 9. 1	7 9. 2

A: Ru-Li<sub>0.4</sub> Zn<sub>0.2</sub> Al<sub>5</sub> O<sub>8</sub> B: Ru-Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

#### 【0029】実施例2

[キノリンの水素化] 130 m 1 容のオートクレーブに、キノリン(純度99.9%;イオウ分1 p p m) 60 g と実施例1で得られた水素化反応用触媒(A) 3 g を入れ、水素圧100 k g / c m² G の定圧で180℃にて30時間水素化反応を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、キノリン転化率が98.1%で、パーヒドロキノリン選択率が95.5%であった。

#### 0 【0030】比較例2

[キノリンの水素化] 実施例1において、水素化反応用触媒(A)の代わりに上記の水素化反応用触媒(B)2 gを用いたほかは、実施例1と同様に水素化反応を行った。その結果、キノリン転化率が78.7%で、パーヒドロキノリン選択率が75.8%であった。実施例2及び比較例2の結果を表2に示す。

#### [0031]

#### 【表2】

実施例 及び 比較例	水素化 反応用 触媒	キノリン 転化率 %	パーヒドロ キノリン 選択率 %
実施例 2	Α	98.1	9 5. 5
比較例 2	В	78.7	7 5. 8

 $\begin{array}{l} A: Ru-L \ i \ _{0..6} \ 2 \ n_{0..2} \ A \ l_{\, 5} \ O_{_{8}} \\ B: Ru-A \ l_{\, 2} \ O_{_{3}} \end{array}$ 

#### [0032]

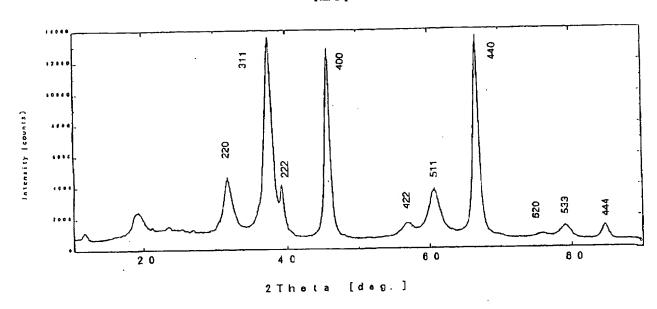
【発明の効果】本発明により、副反応を引き起こすことがなく、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化を引き起こさない、高活性の水素化反応用触媒を提供できる。本発明の水素化反応用触媒は、特にエステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた多孔質リチウムアルミネート (リチウム亜鉛アルミネート)のXRDスペクトルを示す。

40





# フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>		識別記号	FΙ	
C 0 7 C	31/20		C 0 7 C	31/20
	67/32			67/32
	69/675			69/675